

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **KADO, Kumiko, et al.**

Group Art Unit: **Not Yet Assigned**

Serial No.: **10/654,976**

Examiner: **Not Yet Assigned**

Filed: **September 5, 2003**

For. **AQUEOUS DISPERSION COMPRISING INORGANIC PIGMENT-CATIONIC
RESIN COMPOSITE FINE PARTICLES AND INK JET RECORDING MATERIAL
CONTAINING SAME**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: December 22, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2002-262727, filed September 9, 2002

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, KRATZ, QUINTOS,
HANSON & BROOKS, LLP

Darren R. Crew

Darren R. Crew
Attorney for Applicants
Reg. No. 37,806

DRC/lrj
Atty. Docket No. **031119**
1725 K Street, N.W. Suite 1000
Washington, D.C. 20006
(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月 9日
Date of Application:

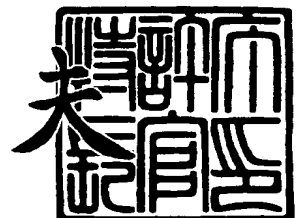
出願番号 特願2002-262727
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-262727]

出願人 王子製紙株式会社
Applicant(s):

2003年 9月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3079467

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P01178

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41M 5/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都江東区東雲一丁目 1 0 番 6 号 王子製紙株式会社
 東雲研究センター内

 【氏名】 廉 久美子

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都江東区東雲一丁目 1 0 番 6 号 王子製紙株式会社
 東雲研究センター内

 【氏名】 北村 龍

【特許出願人】

 【識別番号】 000122298

 【氏名又は名称】 王子製紙株式会社

 【代表者】 鈴木 正一郎

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003850

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

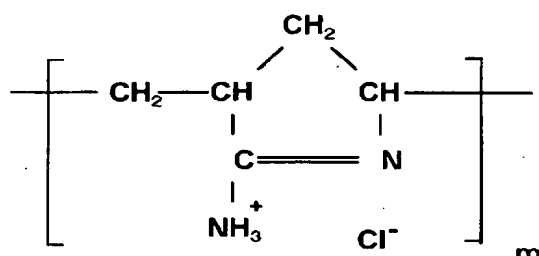
【書類名】 明細書

【発明の名称】 カチオン性樹脂含有微細顔料およびそれを用いたインクジェット記録体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主鎖に一般式 (1) で表される 5 員環アミジン構造を有するカチオン性樹脂と、平均一次粒子径が 3 ～ 40 nm の無機顔料を、水の存在下で混合して粉碎分散処理し、平均二次粒子径を 1.0 μm 以下としたカチオン性樹脂含有微細顔料。

【化 1】

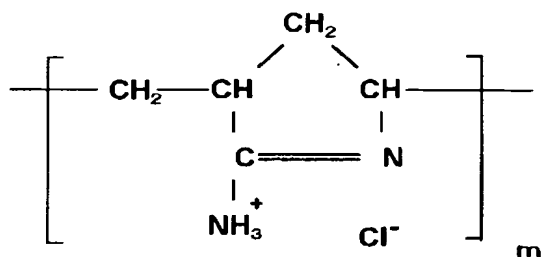


一般式 (1)

(式中の m は、1 以上の整数である。)

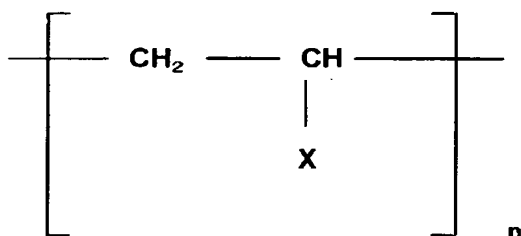
【請求項 2】 前記カチオン性樹脂が、一般式 (1) で表される単量体単位を 20 ～ 90 モル%、一般式 (2) で表される単量体単位を 0 ～ 70 モル%含有し、かつ m と n の割合が m : n = 10 : 1 ～ 1 : 3 の範囲内である請求項 1 記載のカチオン性樹脂含有微細顔料。

【化2】



一般式 (1)

【化3】



一般式 (2)

(式中のmおよびnは、1以上の整数であり、Xは、ニトリル基、アミン塩酸塩、またはホルムアミド基である。)

【請求項3】 前記カチオン性樹脂の重量平均分子量が、1万以上である請求項1または2に記載のカチオン性樹脂含有微細顔料。

【請求項4】 前記無機顔料と前記カチオン性樹脂の配合比が、質量比で無機顔料が100質量部に対して、カチオン性樹脂が1～30質量部である請求項1～3のいずれかに記載のカチオン性樹脂含有微細顔料。

【請求項5】 平均二次粒子径を0.5 μm以下とした請求項1～4のいずれかに記載のカチオン性樹脂含有微細顔料。

【請求項6】 前記無機顔料が、シリカである請求項1～5のいずれかに記載のカチオン性樹脂含有微細顔料。

【請求項 7】 前記シリカが、比表面積が $180 \sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$ のフュームドシリカである請求項 6 記載のカチオン性樹脂含有微細顔料。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載のカチオン性樹脂含有微細顔料を用いたインクジェット記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゾル（分散液）の分散性および安定性に優れたカチオン性樹脂含有微細顔料に関するものである。これを記録層に用いると、高いインク吸収性と印字耐水性、印字耐湿にじみ性を有し、特に光沢性に優れ、銀塩写真に匹敵する鮮明な画像が出力可能なインクジェット記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

水性インクを微細なノズルからインクジェット記録体に噴出して画像を形成させるインクジェット記録方式は、記録時の騒音が少なくフルカラー化が容易であること、高速記録が可能であること、及び他の印刷装置より記録コストが安価であること等の理由により、端末用プリンターやプロッターとしてパーソナルユーザーにも広く利用されている。

一方、インクジェットプリンターの急速な普及や高精細・高速化、さらにはデジタルカメラの登場により、インクジェット記録体側にも高度な特性が要望されるようになった。すなわち、インク吸収性と耐水性に優れ、かつ銀塩方式の写真に匹敵する画質と保存性を兼ね備えたインクジェット記録体の実現が強く求められている。さらに、より記録画像を写真調に近づけるために、高い光沢性も要望されている。

【0003】

一般的に光沢性を付与する方法としては、スーパーカレンダーなどの装置を用い、インクジェット記録体を圧力や温度をかけたロール間に通紙することにより塗工層表面を平滑化する方法が知られている。しかしながら、このような方法では得られる光沢性が不十分なうえに、塗工層内に分布している空隙が減少するた

め、インク吸収性の低下も招いてしまう。特に、最近では粒状感のない写真調の画像を実現するために、低濃度インクを重ね打ちするフォトインク搭載のプリンタが主流となっており、インクジェット記録体にはより高いインク吸収性が求められている。

【0004】

また、光沢性・平滑性を有するプラスチックフィルム、または樹脂被覆紙からなる支持体の上に澱粉、ゼラチン、水溶性セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のインク吸収性樹脂を含む記録層を設ける方法が数多く提案されている。このような記録層を有するインクジェット記録体は高い光沢性を示すが、インクの吸収および乾燥速度が遅いためにハンドリング性が悪く、インク吸収ムラも発生しやすかった。さらに、耐水性および耐カール性も劣るという問題もあった。

【0005】

これらの問題を解決するための手段として、超微粒子顔料を主成分として含有する塗膜が提案されている

特開平2-274857号公報（特許文献1参照）には、粒子径の小さなコロイダルシリカを用いる方法が開示されているが、高い光沢性および耐水性は得られるが、コロイダルシリカ粒子が一次粒子のために、その塗膜中に十分な空隙が形成されず、インク吸収性は依然として満足できるものではなかった。

また、特開平8-67064号公報（特許文献2参照）にも粒子径の小さなコロイダルシリカを用いる方法が開示されているが、高い光沢性および耐水性は得られるが、コロイダルシリカ粒子が一次粒子のために、その塗膜中に十分な空隙が形成されず、インク吸収性は依然として満足できるものではなかった。

また、特開平8-118790号公報（特許文献3参照）にも上記と同様なコロイド粒子を用いる方法が開示されているが、高い光沢性および耐水性は得られるが、その塗膜中に十分な空隙が形成されず、インク吸収性は依然として満足できるものではなかった。

特開平9-286162号公報（特許文献4参照）には、平均粒子径の小さな乾式法シリカを用いる方法が開示されているが、高い光沢性および耐水性は得ら

れるが、その塗膜中に十分な空隙が形成されず、インク吸収性は依然として満足できるものではなかった。

特開平10-217601号公報（特許文献5参照）には、平均粒径が30 nm以下の無機微粒子とカチオン型の水溶性媒染剤を用いる方法が開示されているが、インク吸収性は依然として満足できるものではなかった。

【0006】

さらに特開平2-43083号公報（特許文献6参照）には、記録画像の室内変色による劣化の少ないインクジェット記録体として、アルミニウム酸化物を主体とする表層とインク吸収性を有する下層からなるインクジェット記録体が開示されているが、印字濃度が十分ではなかった。

【0007】

銀塩写真に匹敵する画質、高印字濃度を付与するため、本発明者らは特開平9-286165号公報（特許文献7参照）で、少なくとも1層の記録層に平均一次粒子径3～40 nm、平均二次粒子径10～300 nmのシリカ粒子と水溶性樹脂を含有するインクジェット記録体を提案した。このシリカ粒子を用いるとインク吸収性が高く、インクの発色性が良好なため、鮮やかな画質が実現される。

また、特開平10-193776号公報（特許文献8参照）では、記録層に平均一次粒子径20 nm以下のフュームドシリカと親水性バインダーを含有するインクジェット記録体が提案されており、高い光沢性と印字濃度が得られている。

しかし、シリカ粒子はアニオン性のためにアニオン性のインク染料の耐水性に欠け、染料を定着させるためにはシリカ粒子をカチオン化する必要がある。また、フュームドシリカのゾルは、チキソトロピー性が高いため、塗料の安定性に劣ることも問題となる。

上記問題を解決するために、本発明者らは、特開平10-181190号公報（特許文献9参照）で、無機顔料をカチオン性樹脂含有液中で粉碎分散して平均粒子径を500 nm以下としたカチオン性樹脂含有微細顔料を提案した。

また、特開平10-181191号公報（特許文献10参照）では、平均一次粒子径が40 nm以下、平均二次粒子径が300 nm以下の微粒子顔料分散液にカチオン性樹脂を添加して、平均凝集粒子径が1 μ m以下になるように粉碎分散

したカチオン性樹脂含有微細顔料を提案している。

これらに記載されているカチオン性樹脂含有微細顔料の製造方法は、本発明と同じであるが、カチオン性樹脂の化学構造が限定されておらず、インクジェット記録体に用いた際には印字耐水性、および耐湿にじみ性が十分に満足できるものではなかった。

【0008】

また、アルミナ水和物を含有するインクジェット記録体も数多く提案されている。例えば、特開平8-324098号公報（特許文献11参照）では、高速流による分散で得られたアルミナ水和物を含む分散液を調製してインクジェット記録体を製造する方法により記録層の透明性は得られるが、分散によりインク吸収性が低下するという問題がある。また、アルミナ水和物を含有する記録層は、染料インクの発色性において劣り、鮮明な画像が得られないという欠点がある。

ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含有する被記録媒体、例えば、特開平8-132731号公報（特許文献12参照）には、ベーマイト構造のアルミナ水和物は積層性に優れるため、高光沢性、高平滑性を有する記録層を得る事が可能であり、記録層の透明性も高く、高い印字濃度が得られることが開示されているが、インク吸収性はシリカに比べて劣り、また染料インクの発色性が悪く、解こう剤として用いる酢酸の臭気など使用上の問題がある。

【0009】

一方、インクジェット記録用インクには、水や溶媒が多く含まれており、特にヘッド詰まりを防ぐために高沸点の溶媒が配合されている。記録後も染料と溶媒が記録層に共存し、特に高沸点の溶媒は長期間にわたって染料と共存することから、経時によるインク画像のにじみや、色調がなかなか安定しないなどの問題があり、なかでもアルミナやアルミナ水和物を含有する記録層においては、特に顕著であった。よって、アルミナ及びアルミナ水和物は、カチオン性微細顔料ではあるものの、その染料保持能力はまだ不足しており、更なる改善が必要であった。

【0010】

印字部の境界にじみの抑制や印字後の染料の耐水性を得るために、塗工層にポ

リアミン、ポリエチレンジアミン、ジシアンジアミド縮合物や特定の構造を持つ4級アンモニウム塩等の各種カチオン性樹脂を含有させることが、一般的に知られている。

特開昭56-84992号公報（特許文献13参照）には、ポリカチオン高分子電解質を用いて耐水性を向上させる方法が開示されている。

特開昭60-46288号公報（特許文献14参照）には、2価以上の金属の水溶性金属塩。ポリアミン、アルキルアミン塩および4級アンモニウム塩のいずれかを用いることにより、イエローインクの耐水性を向上させる方法が開示されている。

特開昭60-161188号公報（特許文献15参照）には、樹脂型染料固着剤または界面活性を示さない4級アンモニウム塩を用いて耐水性を向上させる方法が開示されている。

特開昭61-293886号公報（特許文献16参照）には、脂肪族のモノカルボン酸残基を有する特定構造の4級アンモニウム塩を用いて、耐光堅牢度と耐水性を向上させる方法が開示されている。

特開昭63-160875号公報（特許文献17参照）には、カチオン系合成樹脂、セルロース誘導体、およびポリビニルアルコール、またはN-ビニルピロリドンを用いて耐水性を向上させる方法が開示されている。

特開平6-92012号公報（特許文献18参照）には、2級アミンとエピハロヒドリンを用いて、耐水性と耐光性を両立させる方法が開示されている。

ただし、これらのカチオン性樹脂は記録層の印字耐水性、印字耐湿にじみ性、印字濃度、インク吸収性のすべてを十分に満足させるものではなかった。

【0011】

本発明者らは各種カチオン性樹脂を種々検討した結果、主鎖に5員環アミジン構造を有するカチオン性樹脂と、平均一次粒子径が3～40nmの無機顔料を水の存在下で混合して粉碎分散処理し、平均二次粒子径を1.0μm以下としたカチオン性樹脂含有微細顔料は、ゾル（分散液）の分散性と安定性に優れ、前記微細顔料をインクジェット記録層に用いると光沢が高く、画質が鮮明で、かつ印字耐水性、印字耐湿にじみ性を付与できることを見出し本発明を完成した。

【0012】

本発明に用いる、主鎖に5員環アミジン構造を有するカチオン性樹脂は、まずアクリロニトリルとN-ビニルホルムアミドの単量体からなる共重合物を生成する。この共重合物を水懸濁液として塩酸の存在下に加熱して、アミノ基と隣接するシアノ基から5員環のアミジン単位を形成させることにより製造されるが、実際は未反応のアクリロニトリルやN-ビニルホルムアミド、副生物のビニルアミン塩酸塩の単量体を含有したカチオン性樹脂となる。

【0013】

このような5員環アミジン構造を有するカチオン性樹脂を含有するインクジェット記録体として、特開2001-150795号公報（特許文献19参照）には、無水シリカ微粒子とポリビニルアルコールからなる層を設けた後、該層の上にポリアミジン溶液を塗布する方法が提案されている。

特開2001-39009号公報（特許文献20参照）には、コロイダルシリカ、ポリビニルアルコール及びまたはポリビニルピロリドン、ポリビニルアミジンからなる受容層で、ポリビニルアミジンを受容層の表面部分に局在させて耐水性向上させる方法が提案されている。

また、特開平8-39927号公報（特許文献21参照）では、5員環アミジン構造を有する水溶性高分子からなる表面塗工剤をサイズプレスにより紙表面に塗布する方法が提案されている。

特開平10-195132号公報（特許文献22参照）には、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、N-ビニルホルムアミド、アクリロニトリルを共重合し、加水分解、閉環してアミジン基を有する水溶性高分子開示されている。

しかし、いずれの方法もインク吸収性が低下し、印字耐水性、印字耐湿にじみ性も不十分であった。

【0014】

特開平11-58934号公報（特許文献23参照）では、ワックスエマルジョンと5員環アミジン構造を有する水溶性高分子を含有したインクジェット記録体が提案されているが、印字耐水性及び印字耐湿にじみ性は付与できるものの印字濃度が低かった。

特開平 8 - 9 0 8 9 9 号公報 (特許文献 2 4 参照) では、ポリビニルアミン共重合物と燐酸エステル化澱粉とシリカ、およびポリビニルアルコールを含有したインクジェット記録体が提案されているが、印字耐水性及び印字耐湿にじみ性は付与できるものの、光沢及び印字濃度が低かった。

【 0 0 1 5 】

【特許文献 1】

特開平 2 - 2 7 4 5 8 7 号公報 (第 1 頁)

【特許文献 2】

特開平 8 - 6 7 0 6 4 号公報 (第 2 頁)

【特許文献 3】

特開平 8 - 1 1 8 7 9 0 号公報 (第 2、5、および 6 頁)

【特許文献 4】

特開平 9 - 2 8 6 1 6 2 号公報 (第 5 頁)

【特許文献 5】

特開平 1 0 - 2 1 7 6 0 1 号公報 (第 2 頁)

【特許文献 6】

特開平 2 - 4 3 0 8 3 号公報 (第 1 頁)

【特許文献 7】

特開平 9 - 2 8 6 1 6 5 号公報 (第 2、および 9 頁)

【特許文献 8】

特開平 1 0 - 1 9 3 7 7 6 号公報 (第 2 頁)

【特許文献 9】

特開平 1 0 - 1 8 1 1 9 0 号公報 (第 2、および 5 - 7 頁)

【特許文献 1 0】

特開平 1 0 - 1 8 1 1 9 1 号公報 (第 2、および 5 - 7 頁)

【特許文献 1 1】

特開平 8 - 3 2 4 0 9 8 号公報 (第 2、5、および 6 頁)

【特許文献 1 2】

特開平 8 - 1 3 2 7 3 1 号公報 (第 2 頁)

【特許文献 13】

特開昭 56-84992 号公報 (第 1 頁)

【特許文献 14】

特開昭 60-46288 号公報 (第 1-2 頁)

【特許文献 15】

特開昭 60-161188 号公報 (第 1 頁)

【特許文献 16】

特開昭 61-293886 号公報 (第 1-2 頁)

【特許文献 17】

特開昭 63-160875 号公報 (第 1-2 頁)

【特許文献 18】

特開平 6-92012 号公報 (第 2 頁)

【特許文献 19】

特開 2001-150795 号公報 (第 1、および 11-13 頁)

【特許文献 20】

特開 2001-39009 号公報 (第 2、および 5 頁)

【特許文献 21】

特開平 8-39927 号公報 (第 1-4、および 8 頁)

【特許文献 22】

特開平 10-195132 号公報 (第 1-4 頁)

【特許文献 23】

特開平 11-58934 号公報 (第 1、2、および 8 頁)

【特許文献 24】

特開平 8-90899 号公報 (第 5 頁)

【0016】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、ゾル（分散液）の分散性及び安定性に優れたカチオン性樹脂含有微細顔料、およびそれを用いた高いインク吸収性と印字耐水性、印字耐湿にじみ性を有し、特に光沢性に優れ、銀塩写真に匹敵する鮮明な画像が出力可能なインク

ジェット記録体の提供が課題である。

【0017】

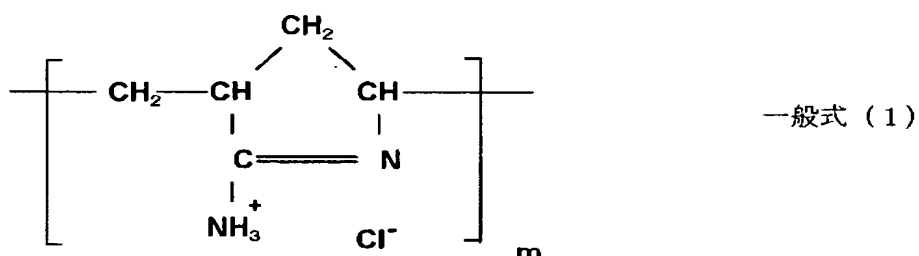
【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため、下記の構成を採用する。

即ち、本発明は、

[1] 主鎖に一般式(1)で表されるアミジン構造を有するカチオン性樹脂と、平均一次粒子径が3～40nmの無機顔料を、水の存在下で混合して粉碎分散処理し、平均二次粒子径を1.0μm以下としたカチオン性樹脂含有微細顔料。

【化4】



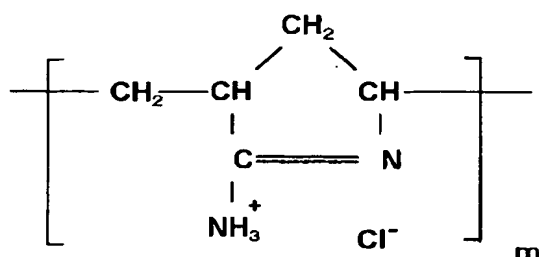
(式中のmは、1以上の整数である。)

【0018】

本発明は以下の態様を含む。

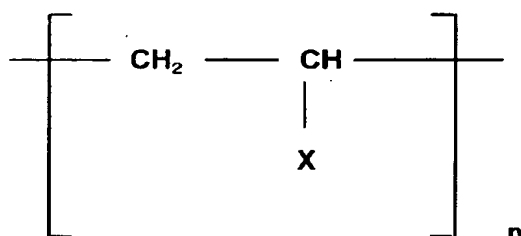
[2] 前記カチオン性樹脂が、一般式(1)で表される単量体単位を20～90モル%、一般式(2)で表される単量体単位を0～70モル%含有し、かつmとnの割合がm:n=10:1～1:3の範囲内である請求項1記載のカチオン性樹脂含有微細顔料。

【化5】



一般式(1)

【化6】



一般式(2)

(式中のmおよびnは、1以上の整数であり、Xは、ニトリル基、アミン塩酸塩、またはホルムアミド基である。)

[3] 前記カチオン性樹脂の重量平均分子量が、1万以上である[1]または[2]に記載のカチオン性樹脂含有微細顔料。

[4] 前記無機顔料と前記カチオン性樹脂の配合比が、質量比で無機顔料が100質量部に対して、カチオン性樹脂が1～30質量部である[1]～[3]のいずれかに記載のカチオン性樹脂含有微細顔料。

[5] 平均二次粒子径を0.5μm以下とした[1]～[4]のいずれかに記載のカチオン性樹脂含有微細顔料。

[6] 前記無機顔料が、シリカである[1]～[5]のいずれかに記載のカチオン性樹脂含有微細顔料。

〔7〕前記シリカが、比表面積が $180 \sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$ のフュームドシリカである〔6〕記載のカチオン性樹脂含有微細顔料。

〔8〕〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のカチオン性樹脂含有微細顔料を用いたインクジェット記録体。

【発明の実施の形態】

【0019】

一般的に、平均二次粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ より大きい顔料を含むゾルを塗工して得られた記録層は、その透明性および表面の平滑性において不十分であり、高印字濃度、高表面光沢を有する記録層を得ることは困難である。しかし、平均二次粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ 以下の無機顔料粒子、好ましくはシリカ微粒子を用いると上記の問題点を解決することができる。

【0020】

本発明に用いる無機顔料の平均一次粒子径は $3 \sim 40 \text{ nm}$ である。無機顔料の平均一次粒子径が 3 nm 未満の場合は、得られる分散液の分散性及び安定性が悪く、使用するレベルに至らない。また、平均一次粒子径が 40 nm を超える場合は、記録層に用いた場合に印字濃度が大きく低下し、印字耐湿にじみ性も低下するので好ましくない。

【0021】

本発明に用いられる無機顔料は、平均一次粒子径が $3 \sim 40 \text{ nm}$ のものであれば特に限定はされないが、例えばシリカ（アルミナなどによるカチオン変性シリカを含む）、カオリン、クレー、焼成クレー、酸化亜鉛、酸化スズ、硫酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、アルミナおよびアルミナ水和物（ χ 、 κ 、 γ 、 δ 、 θ 、 η 、 θ 、 ρ 、擬 γ および α -アルミナ、ベーマイト構造、擬ベーマイト構造などの各種結晶形を含む）、炭酸カルシウム、サチンホワイト、ケイ酸アルミニウム、水酸化マグネシウム、フッ化カルシウム、スメクタイト、ゼオライト、ケイ酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、珪藻土など各種顔料が適宜使用される。このなかでも、記録層に用いた場合に高いインク吸収性を示すアルミナ、シリカが好適に用いられ、特にシリカが好ましい。

【0022】

本発明に用いられるシリカのBET比表面積は、 $180 \sim 380 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましく、より好ましくは $200 \sim 350 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。BET比表面積が $180 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満では、得られる記録層においてインク吸収性及び印字濃度が低下し、またそれが $380 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると、ゾルの分散性及び安定性が低下する場合がある。ここで、BET比表面積とは微粒子質量あたりの表面積であり、微細顔料を 105°C にて乾燥し、得られた粉体試料の窒素吸脱着等温線をCoulter社製のSA3100型を用いて、 200°C で2時間真空脱気した後、測定してt法により算出したものである。

【0023】

前記シリカは、水性スラリー中で良好な分散性及び安定性を示す。特に、シリカとしてフュームドシリカを用いると比較的弱い機械力で粉砕ができるだけでなく、得られた微粒子の屈折率が小さいため、より透明で、高印字濃度、高光沢、高平滑性、高印字濃度を有する記録層が実現し、鮮明な画像が得られるのでなお好ましい。フュームドシリカは、原料となる四塩化ケイ素を酸素と水素で燃焼して製造される。

【0024】

前記無機顔料と混合されるカチオン性樹脂は、主鎖に一般式(1)で表される5員環アミジン構造を有する4級アンモニウム塩のカチオン性樹脂である。

前記カチオン性樹脂を用いると微細顔料のゾルの分散性及び安定性が向上する理由については未だ明らかではないが、アミジン結合に隣接した4級アンモニウム塩はカチオン化度が高く、顔料粒子の表面を均一に被覆しやすいのではないかとと思われる。

前記カチオン性樹脂は一般式(1)で表される5員環アミジン構造をもつ単量体を20～90モル%含有する。アミジン単位の比率が大きいほど本発明の効果は大きい。前述の共重合体を塩酸水溶液中で加熱する方法などでは、アミジン単位の90モル%を超える比率のものを製造するのは困難である。また、20モル%より少ないと、本発明の効果があまり得られないため、アミジン単位は20～85モル%であることが好ましい。

【0025】

仕込み単量体のアクリロニトリルとN-ビニルホルムアミドのモル比は1:1、モル%は40~50モル%が好ましい。前記単量体の共重合反応、及びこの共重合体の加水分解反応においては、未反応のアクリルアミドやN-ビニルアクリルアミド、および副生物のビニルアミン塩酸塩の単量体を含むため、上記カチオン性樹脂には、一般式(2)でXがニトリル基、アミン塩酸塩、またはホルムアミド基で示されるような単量体を0~70モル%含有する。

Xがホルムアミド基の場合、生成する水溶性高分子は不安定であるため、実際は塩酸によりほとんどアミン塩酸塩に中和されるのが好ましい。Xがニトリル基の場合は、印字物の耐水性および耐光性に良い影響を与えていることが推定され、また、Xがアミン塩酸塩の場合は、カチオン性がより高くなる。

一般式(2)で表される単量体は、カチオン性樹脂中に0~70モル%存在するのが好ましく、5~60モル%存在するのがより好ましい。

また、mとnの割合は、 $m:n=10:1\sim 1:3$ の範囲内であることが好ましい。上記カチオン性樹脂は、前述したようにアクリロニトリルとN-ビニルホルムアミドの単量体からなる共重合物であり、この範囲外では得られた共重合物のpHが低い、または粘度が高いなどの使用上の問題が発生する場合がある。上記共重合反応におけるpH、および分子量を制御することにより本発明に用いるカチオン性樹脂が得られるに至った。

【0026】

前記カチオン性樹脂の重量平均分子量(以下、分子量と略する)は1万以上が好ましい。重量平均分子量が1万より小さいと、記録層に用いた場合、微粒子間に形成される空隙にカチオン樹脂が入り込みやすく、インク吸収性が低下することがある。また、重量平均分子量が50万より大きいと、分散液が増粘し、粉碎処理に必要な機械力が大きくなることがある。カチオン性樹脂の重量平均分子量は、好ましくは1万~50万、さらに好ましくは2万~40万である。

【0027】

前記無機顔料と前記カチオン性樹脂の配合比は、質量比で無機顔料100質量部に対してカチオン性樹脂が1~30質量部が好ましく、さらに好ましくは、3~20質量部である。カチオン性樹脂が1質量部より少ないと、記録層に用いた

場合に、印字耐水性及び耐湿にじみ性が不十分であり、30質量部より多いと、余分なカチオン性樹脂が空隙を塞いでしまい、インク吸収性が阻害されることがある。

【0028】

前記無機顔料と前記カチオン性樹脂の混合物、もしくは凝集物を分散あるいは粉碎するには、ホモミキサー、圧力式ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、マイクロフルイタイザー、アルティマイザー、ナノマイザー、高速回転ミル、ローラミル、容器駆動媒体ミル、媒体攪拌ミル、ジェットミル、サンドグラインダー、クレアミックス等が用いられる。

平均二次粒子径が $1.0\mu\text{m}$ を超える場合は、ホモミキサーなどの弱い機械力で処理すれば十分分散するが、平均二次粒子径を $1.0\mu\text{m}$ 以下に粉碎するにはより強い機械力を加えることが効果的であり、圧力式分散方法を用いることが好ましい。

【0029】

本発明において圧力式分散方法とは、原料粒子のスラリー状混合物をオリフィス中、高圧で連続的に通過させて高圧粉碎する方法であり、処理圧力は $19.6 \times 10^6 \sim 343.2 \times 10^6 \text{ Pa}$ ($200 \sim 3500 \text{ kgf/cm}^2$)、より好ましくは $49.0 \times 10^6 \sim 245.3 \times 10^6 \text{ Pa}$ ($500 \sim 2500 \text{ kgf/cm}^2$)、さらに好ましくは、 $98.1 \times 10^6 \sim 196.2 \times 10^6 \text{ Pa}$ ($1000 \sim 2000 \text{ kgf/cm}^2$)である。上記高圧粉碎により処理することで良好な分散あるいは粉碎が達成できる。さらに高圧でオリフィスを通過したスラリー状混合物を対向衝突させることによる分散、或いは粉碎方式を用いることがより好ましい。対向衝突による方法は、分散液を加圧することによって入口側に導き、分散液を二つの通路に分岐してさらに流路をオリフィスにより狭めることによって流速を加速して対向衝突させて粒子を衝突させて粉碎する。分散液を加速したり衝突させたりする部分を構成する材料としては、材料の摩耗を抑えるなどの理由からダイヤモンドが好ましく用いられる。

高圧粉碎機としては、圧力式ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、マイクロフルイタイザー、ナノマイザーが用いられ、特に高速流衝突型ホモジナイザー

としてマイクロフレイタイザー、ナノマイザーが好ましい。

【0030】

本発明のインクジェット記録体においては、カチオン性樹脂含有微細顔料以外の無機顔料を含有することができる。記録層が複数層の積層体からなる場合は、同じ層に併用することもできるし、それぞれの顔料を単独に含有する記録層の積層体とすることもできる。また、併用層と単独層を同時に用いることも本発明に含まれる。

本発明の記録層は、支持体上に形成された少なくとも1層の内側層と、この内側層の外表面上に積層された最外層とを有していることが好ましい。

【0031】

前記最外層に含有できるカチオン性樹脂含有微細顔料は、3～40 nmの平均一次粒子径を有する複数個の一次粒子の凝集体であって、500 nm以下の平均二次粒子径を有することが好ましい。特に、シリカが好ましく、フュームドシリカであることがより好ましい。

【0032】

また、内側層の少なくとも1層にゲル法で製造されたシリカを用いると、得られる記録層の印字耐湿にじみ性が向上するので好ましい。印字耐湿にじみ性が向上する理由は必ずしも定かではないが、ゲル法シリカの一次粒子間の細孔は小さく、一旦定着した染料や溶媒の移動が防止されるためと思われる。

光沢性や印字濃度の点では、ゲル法シリカの平均二次粒子径は1.2 μ m以下が好ましく、より好ましくは800 nm以下、更に好ましくは500 nm以下である。二次粒子を形成する一次粒子は3～50 nm程度である。

【0033】

本発明に用いられるカチオン性樹脂含有微細顔料の平均一次粒子径、及び二次粒子径は下記のようにして測定される。

カチオン性樹脂含有微細顔料を5%分散液とし、ホモミキサーにて5000 rpmの回転速度で、30分攪拌分散した直後に前記分散液を塗工してサンプルとし、電子顕微鏡（走査型と透過型）で観察して1万～40万倍の電子顕微鏡写真を撮り、5 cm四方中の一次粒子及び二次粒子のマーチン径を測定して平均した

ものである（「微粒子ハンドブック」、朝倉書店、p 52、1991年参照）。

【0034】

本発明において製造されるインクジェット記録体の支持体としては、特に限定はなく、吸収性支持体、非吸収性支持体のいずれでもよい。吸収性支持体としては、例えば、上質紙、中質紙、コート紙、アート紙、キャストコート紙等が例示できる。非吸収性支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのプラスチックフィルムや合成紙、白色フィルム等が例示でき、また、吸収性支持体や非吸収性支持体を、非吸水性樹脂で被覆した樹脂被覆体などが適宜使用される。非吸収性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロースジアセテートまたはそれらの混合物等を主成分とするものを用いることができるが、密着性が良好なことから、特にポリエチレンが好ましい。

【0035】

支持体として非吸収性支持体を用いた場合、記録面側に支持体と記録層との密着性を向上させる目的で、予め密着処理、又は接着処理を施しておくことも可能である。特に非吸収性支持体として樹脂被覆紙を用いる場合、その樹脂被覆層の表面にコロナ放電処理を施すこと、あるいはゼラチン、またはポリビニルアルコールなどによるアンダーコート層を設けることが好ましい。

支持体裏面に搬送性、帯電防止、ブロッキング防止などのために、処理を施すことも可能である。裏面処理は、例えば、帯電防止剤およびブロッキング防止剤などの化学的処理であってもよく、あるいはコート層を設けるなど適宜他の構成を追加してもよい。

【0036】

支持体の平滑度は特に限定はないが、高光沢、高平滑な面を得るためには300秒（王研式、J. TAPPI No. 5）以上であることが好ましい。また、その不透明度にも特に限定はないが、銀塩写真ライクな風合い（特に視感白色度）を得るためには、不透明度（JIS P8138）が85%以上であることが好ましく、より好ましくは93%以上である。

【0037】

本発明のインクジェット記録体の記録層には、カチオン性樹脂含有微細顔料の他に、微細顔料同士や微細顔料と支持体を接着させるための接着剤（バインダー）が含まれている。

接着剤（バインダー）としては、水溶性樹脂（例えばポリビニルアルコール、カチオン性ポリビニルアルコール、シリル性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール類、カゼイン、大豆タンパク、合成タンパク質類、デンプン、カルボキシメチルセルロースやメチルセルロースなどのセルロース誘導体）、あるいは水分散性樹脂（例えばスチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、スチレンー酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス等）などのような各種バインダーが、単独にあるいは2種以上混合して使用される。

【0038】

本発明においては、ポリビニルアルコールが接着効果に優れていることから好ましく使用される。重合度3500以上のポリビニルアルコールを用いると塗料の粘度が高くなるため、熱風による塗膜のひび割れを抑制することができるので好ましい。また、ケン化度95%以上のポリビニルアルコールを用いると、ポリビニルアルコールの膨潤が抑制され、インク吸収性が向上するので好ましい。

【0039】

記録層に含まれるカチオン性樹脂含有微細顔料、またはカチオン性樹脂含有微細顔料および他の顔料との合計と、接着剤との固形分質量比は、特に限定はないが、一般に100/2～100/200の範囲にあることが好ましく、より好ましくは100/5～100/100の範囲内で調整される。接着剤量が過多であると、微粒子間に形成される細孔が小さくなり、高いインク吸収速度が得られにくく、またそれが過少であると塗工層にひび割れが生じやすくなる。

【0040】

本発明は、記録層中にフェノール化合物、ホウ酸、ホウ酸塩およびシクロデキストリン化合物から成る群から選ばれた少なくとも1種の化合物を画像耐光性向上剤として含有させることもできる。記録層が2層以上の積層構造を有する場合

には、画像耐光性向上剤は、記録層の最外層中に含有させるのが好ましい。

【0041】

本発明に使用できるフェノール化合物とは、例えばジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシベンゼンスルホン酸およびその水溶性塩、ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸およびその水溶性塩、モノヒドロキシベンゼンスルホン酸およびその水溶性塩、ヒドロキシ安息香酸およびその水溶性塩、スルホサリチル酸およびその水溶性塩、アルブチン、モノナフトール、モノナフトールスルホン酸およびその水溶性塩、ジナフトール、ジナフトールスルホン酸およびその水溶性塩などを包含し、好ましくは、ヒドロキノン、ヒドロキノンスルホン酸塩、ヒドロキノンジスルホン酸塩、ピロカテコール、ピロカテコール-3, 5-ジスルホン酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、スルホサリチル酸塩、ヒドロキシベンゼンスルホン酸塩、アルブチン、各種ナフトール類などが挙げられる。特にヒドロキノン誘導体、ピロカテコール誘導体、フェノールスルホン酸塩より選ばれることでより優れた耐光性が得られる。とりわけ、ピロカテコール-3, 5-ジスルホン酸塩（ナトリウム塩は別名：タイロン）、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸塩、ヒドロキノン-β-D-グルコシド（アルブチン）を選択することで、より耐光性に優れた記録体を得られる。さらに、フェノール化合物と、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、リン、チタン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛などの各種塩類、例えば硝酸塩、硫酸塩、りん酸塩、りん酸水素塩、クエン酸塩、プロピオン酸塩などを併用することも可能であり、2価以上の金属塩、とりわけマグネシウム、又はカルシウムの塩化物を選択することで、より耐光性に優れた記録体を得られる。これらを含有させることにより耐光性が大幅に向上する理由は明らかでないが、光照射に弱いインクジェット記録用染料がなんらかの形で安定・保護されるためではないかと考えられる。

【0042】

ホウ酸およびホウ酸塩としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、オルトホウ酸塩、二ホウ酸塩、メタホウ酸塩、四ホウ酸塩、五ホウ酸塩、八ホウ酸塩など。造塩用金属としては、アルカリ金属（ナトリウム、カリウムなど）、アルカリ土類金属（カルシウム、マグネシウム、バリウムなど）などを用いることが

できる。

【0043】

シクロデキストリン化合物としては、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、アルキル化シクロデキストリン、ヒドロキシアルキル化シクロデキストリン、およびカチオン変性シクロデキストリンなどが挙げられ、このうち γ -シクロデキストリンは水溶性が高く、インク受容層内に効率良く含有させることができるため、特に実用に適している。

これらの添加剤の添加量は、カチオン性樹脂含有微細顔料の種類によって異なるが、記録層のインク吸収性を阻害しない範囲で適宜用いられる。

【0044】

記録層の塗工量は、特に限定するものではないが、合計 $1 \sim 100 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $2 \sim 50 \text{ g/m}^2$ である。記録層の塗工量が 1 g/m^2 未満では、均一で高平滑な記録層が得られないことがあり、 100 g/m^2 を超えると、記録層にひび割れが生ずることがある。

【0045】

記録層の塗工コーターとしては、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、グラビアコーター、ロッドブレードコーター、リップコーター、ダイコーター、カーテンコーター、スライドビードコーターなど、公知の各種塗工装置が挙げられる。

【0046】

【実施例】

本発明を下記実施例により具体的に説明するが、もちろんこれらに限定されるものではない。また、例中の「部」および「%」は特に断らない限り、水を除いた固形分の質量部および質量%を示す。尚、顔料の二次粒子を粉碎分散しても一次粒子の粒子径は変化しない。

本実施例では、支持体の影響をできるだけ避け、記録層自体の性能を評価するために、支持体として非吸収性支持体であるポリエチレン樹脂被覆体に記録層を設けて評価した。

【0047】

実施例 1

[支持体の作製]

標準ろ水度 (J I S P-8121) で 250 ml まで叩解した針葉樹晒クラフトパルプ (NBKP) と、標準ろ水度で 280 ml まで叩解した広葉樹晒クラフトパルプ (LBKP) とを、質量比 2 : 8 の割合で混合し、濃度 0.5 % のパルプスラリーを調製した。このパルプスラリー中にパルプ絶乾質量に対し、カチオン化澱粉 2.0 %, アルキルケテンダイマー 0.4 %, アニオン化ポリアクリルアミド樹脂 0.1 %, ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂 0.7 % を添加し、十分に攪拌して分散させた。上記組成のパルプスラリーを長網抄紙機で抄紙し、ドライヤー、サイズプレス、マシンカレンダーを通し、坪量 180 g / m²、密度 1.0 g / c m³ の原紙を製造した。上記サイズプレス工程に用いたサイズプレス液は、カルボキシル変性ポリビニルアルコールと塩化ナトリウムとを 2 : 1 の質量比で混合し、これを水に加えて加熱溶解し、濃度 5 % に調製したもので、これを紙の両面に合計で 25 ml / m² 塗布して支持体の原紙を得た。

原紙の両面にコロナ放電処理を施した後、バンバリーミキサーで混合分散した下記のポリオレフィン樹脂組成物を原紙のフェルト面側に塗工量が 25 g / m² になるようにして、またポリオレフィン樹脂組成物をワイヤー面側に塗工量が 20 g / m² になるようにして、T 型ダイを有する溶融押し出し機 (溶融温度 320 °C) で塗布し、フェルト側を鏡面、ワイヤー側を粗面のクーリングロールで冷却固化して、平滑度 (玉研式、J. TAPPI No. 5) が 6000 秒、不透明度 (J I S P-8138) が 93 % の支持体を得た。

(ポリオレフィン樹脂組成物)

長鎖型低密度ポリエチレン樹脂 (密度 0.926 g / c m³、メルトインデックス 20 g / 10 分) 35 部、低密度ポリエチレン樹脂 (密度 0.919 g / c m³、メルトインデックス 2 g / 10 分) 50 部、アナターゼ型二酸化チタン (石原産業社製、商品名: A-220) 15 部、ステアリン酸亜鉛 0.1 部、酸化防止剤 (チバガイギー社製、商品名: I r g a n o x 1010) 0.03 部、群青 (第一化成社製、商品名: 青口群青 No. 2000) 0.09 部、蛍光増白剤 (チバガイギー社製、商品名: U V I T E X O B) 0.3 部。

【0048】

[シリカ分散液Aの調製]

市販ゲル法シリカ（グレースデビソン社製、商品名：サイロジェットP403、平均二次粒子径 $3\mu\text{m}$ ）をサンドグラインダーにより粉碎分散した後、マイクロフルイタイザー（Microfluidics社製、型番：M110/EH）を用いて粉碎分散を繰り返し、平均二次粒子径が 450nm の10%シリカ分散液Aを調製した。

【0049】

[カチオン性樹脂含有微細顔料の調製]

市販沈降法シリカ（トクヤマ社製、商品名：ファインシールX-45、平均一次粒子径：約 10nm 、平均二次粒子径：約 $4.5\mu\text{m}$ ）をサンドグラインダーにより水分散粉碎した後、カチオン性樹脂として5員環アミジン構造を有するポリビニルアミン共重合体4級アンモニウム塩酸塩（ハイモ社製、商品名：ハイマックスSC-700M、分子量3万）をシリカ固形分100部に対して25部添加して、マイクロフルイタイザー（Microfluidics社製、型番：M110/EH）を用いて粉碎分散を繰り返し、平均二次粒子径が 800nm の8%カチオン性樹脂含有シリカ分散液Bを調製した。この分散液の分散性及び安定性を表1に示した。

【0050】

[インクジェット記録体の作製]

分散液Aのシリカ100部とポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名：PVA135H、重合度：3500、ケン化度：99%以上）20部を混合し、その16%水溶液をメイヤーバーで塗工量が $18\text{g}/\text{m}^2$ になるように前記支持体の表面に塗工し、 120°C の送風乾燥機で乾燥した。

この塗膜の上に、本発明のカチオン性樹脂含有微細顔料の分散液B100部とポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名：PVA135H）20部を混合した7.5%分散液を、塗工量が $3\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗工して 120°C の送風乾燥機で乾燥し、二層構造のインクジェット記録体を製造した。

【0051】

実施例 2

実施例 1 において、粉碎分散後の分散液 B の平均二次粒子径を 400 nm としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、8 % カチオン性樹脂含有シリカ分散液を調製し、インクジェット記録体を製造した。

【0052】

実施例 3

実施例 1 において、カチオン性樹脂含有微細顔料の調製を下記に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録体を製造した。

[カチオン性樹脂含有微細顔料の調製]

市販フュームドシリカ（トクヤマ社製、商品名、レオロシール QS-30、比表面積 300 m² / g、平均一次粒子径：約 10 nm、燃焼法シリカ）をサンドグラインダーにより水分散粉碎した後、ナノマイザーを用いて粉碎分散を繰り返し、分級後に平均二次粒子径が 80 nm の 10 % シリカ分散液を調製した。該分散液に、カチオン性樹脂として 5 員環アミジン構造を有するポリビニルアミン共重合体 4 級アンモニウム塩酸塩（ハイモ社製、商品名：ハイマックス SC-700M、分子量 3 万）をシリカ固形分 100 部に対して 15 部添加し、顔料の凝集と分散液の増粘を起こさせた。再度、ナノマイザーを用いて粉碎分散を繰り返し、平均二次粒子径が 200 nm の 8 % カチオン性樹脂含有シリカ分散液を調製した。

【0053】

実施例 4

実施例 1 において、カチオン性樹脂含有微細顔料の調製を下記に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録体を製造した。

[カチオン性樹脂含有微細顔料の調製]

市販アルミナ粒子（住友化学社製、商品名：AKP-G020、平均一次粒子径 30 nm、 γ -アルミナ）をサンドグラインダーにより粉碎分散した後、カチオン性樹脂として 5 員環アミジン構造を有するポリビニルアミン共重合体 4 級アンモニウム塩酸塩（ハイモ社製、商品名：ハイマックス SC-700、分子量 30 万）をシリカ固形分 100 部に対して 5 部添加して、マイクロフルイタイザー

(Microfluidics社製、型番：M110/EH)を用いて粉碎分散を繰り返し、平均二次粒子径が400nmの10%カチオン性樹脂含有アルミナ分散液を調製した。

【0054】

実施例 5

実施例1において、添加するカチオン性樹脂を5員環アミジン構造を有するポリビニルアミン共重合体4級アンモニウム塩酸塩（ハイモ社製、商品名：ハイマックスSC-700L、分子量20万）としたこと以外は、実施例1と同様にし、平均二次粒子径が200nmの8%カチオン性樹脂含有シリカ分散液を調製し、インクジェット記録体を製造した。

【0055】

比較例 1

実施例1において、カチオン性樹脂含有微細顔料の調製を下記に変更した以外は、実施例1と同様にし、インクジェット記録体を製造した。

市販沈降法シリカ（トクヤマ社製、商品名：ファインシールX-37、平均一次粒子径：約10nm、平均二次粒子径：約2.6 μ m）に5員環アミジン構造を有するポリビニルアミン共重合体4級アンモニウム塩酸塩（ハイモ社製、商品名：ハイマックスSC-700M、分子量3万）をシリカ固形分100部に対して15部添加し、ホモミキサーにて1000rpmで30分間分散させて8%カチオン性樹脂含有シリカ分散液を調製した。

【0056】

比較例 2

実施例1において、カチオン性樹脂としてジアリルジメチル4級アンモニウム塩酸塩（センカ社製、商品名：ユニセンスCP-103、分子量10万）を用いたこと以外は、実施例1と同様にし、平均二次粒子径が200nmの8%カチオン性樹脂含有シリカ分散液を調製し、インクジェット記録体を製造した。

【0057】

比較例 3

実施例2において、粉碎分散後の平均二次粒子径を1.5 μ mとしたこと以外

は、実施例 2 と同様にして、8 % カチオン性樹脂含有シリカ分散液を調製し、インクジェット記録体を製造した。

【0058】

比較例 4

実施例 2 において、市販沈降法シリカ（トクヤマ社製、商品名：ファインシール X-45、平均一次粒子径：約 10 nm、平均二次粒子径：約 4.5 μ m）のかわりに市販沈降法シリカ（水沢化学社製、商品名：ミズカシル P-527、平均一次粒子径：約 50 nm、平均二次粒子径：約 1.6 μ m）をサンドグラインダーにより水分散粉碎したこと以外は、実施例 2 と同様にして、平均二次粒子径が 400 nm の 8 % カチオン性樹脂含有シリカ分散液を調製し、インクジェット記録体を製造した。

【0059】

[評価方法]

実施例および比較例の各々で得られたカチオン性樹脂含有微細顔料の種分散液の分散性、安定性、及びその分散液を用いて作製したインクジェット記録体の光沢性、インク吸収性、印字耐水性、印字耐湿にじみ性を評価した結果を表 1 に示した。各評価については、下記の方法で行った。

評価用プリンターには市販のインクジェットプリンター（エプソン社製、商標：PM-900C）を用い、耐湿にじみ性の評価用画像には、「高繊維カラーデジタル標準画像データ（ISO/JIS-SCID）、日本規格協会発行」の N1A、ポートレートを使用した。

【0060】

（分散液の分散性）

分散液を調製後、室温で 1 時間静置してから B 型粘度計で分散液の粘度を測定した。

（分散液の安定性）

分散液を調製後、室温で 1 週間静置して分散液がゲル化するか調べた。

【0061】

（記録体の光沢性）

得られたインクジェット記録体の75°光沢を、JIS-P8142に記載の方法に従って光沢度計（ムラカミリサーチラボラトリ社製、GM-26PRO/Auto）を用いて測定した。

【0062】

（インク吸収性）

得られたインクジェット記録体にグリーン及びブルーのベタ部を印字し、そのインク吸収性を目視で下記のように四段階で評価した。

◎：インク吸収速度が速く、溢れなし。

○：インクの溢れなし。

△：インク吸収ムラが見られる。

×：インクが溢れる。

【0063】

（印字耐水性）

得られたインクジェット記録体に各色ベタ部を印字し、24時間放置後、印字部に水滴を滴下して1分後にふき取り、水滴を滴下した部分の状態を目視で観察した。

◎：インクの滲みがない。

○：若干インクの滲みが認められるのみで良好。

△：インクの滲みがあるが、実用可能レベル。

×：インクの滲みが大きく、実用上問題がある。

【0064】

（印字耐湿にじみ性）

印字した画像を35℃、85%の環境試験室で2日間保管し、にじみの状況を観察した。

◎：殆ど滲まず、極めて良いレベル。

○：多少の滲みは認められるが、実用可能レベル。

△：滲みが認められ、実用に問題あるレベル。

×：滲みが極めて悪い。

【0065】

【表 1】

	分散液			インクジェット記録体			
	二次粒子径 (nm)	分散性 (cps)	安定性	光沢 75°	インク 吸収性	耐水性	耐湿 にじみ性
実施例 1	800	100	良好	20	○	○	◎
実施例 2	400	80	良好	30	○	○	◎
実施例 3	200	50	良好	50	○	○	◎
実施例 4	400	150	良好	52	△	○	○
実施例 5	200	100	良好	48	◎	○	◎
比較例 1	2600	100	良好	8	×	×	×
比較例 2	200	300	増粘	40	○	×	×
比較例 3	1500	500	ゲル化	12	△	△	×
比較例 4	400	100	良好	25	△	△	×

【0066】

表 1 から明かなように、本発明のカチオン性樹脂含有微細顔料の分散液は、分散性及び安定性に優れており、これを用いて作製したインクジェット記録体に形成された画像は銀塩写真に匹敵する良好な光沢性があり、かつ印字耐水性、印字耐湿にじみ性も満足できるものであった。

【0067】

【発明の効果】

本発明のカチオン性樹脂含有微細顔料は、光沢、インク吸収性、印字耐水性、及び印字耐湿にじみ性に優れたインクジェット記録体を提供できるものであり、極めて実用性の高いものである。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 ゾル（分散液）の分散性および安定性に優れたカチオン性樹脂含有微細顔料、およびそれを用いた高いインク吸収性と印字耐水性、印字耐湿にじみ性を有し、特に光沢性に優れ、銀塩写真に匹敵する鮮明な画像が出力可能なインクジェット記録体の提供。

【解決手段】 主鎖に5員環アミジン構造を有するカチオン性樹脂と、平均一次粒子径が3～40 nmの無機顔料を、水の存在下で混合して粉碎分散処理し、平均二次粒子径を1.0 μ m以下としたカチオン性樹脂含有微細顔料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 6 2 7 2 7
受付番号	5 0 2 0 1 3 4 6 0 6 8
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 9 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 9月 9日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 6 2 7 2 7

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 1 2 2 2 9 8]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 2 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区銀座 4 丁目 7 番 5 号

氏 名

王子製紙株式会社